

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

26.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-089667

[ST.10/C]:

[JP2002-089667]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団
旭硝子株式会社

REC'D 23 MAY 2004

WIPO PCT

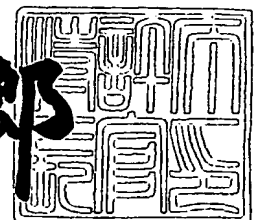
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033321

【書類名】 特許願

【整理番号】 E060P26

【提出日】 平成14年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 3/06

【發明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市下鶴間 2 7 8 6 - 4 - 2 1 2

【氏名】 細野 秀雄

【發明者】

【住所又は居所】 東京都世田谷区松原5-5-6

【氏名】 平野 正浩

【發明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市高津区久本 3-8-9 ベルウッド溝口
306

【氏名】 梶原 浩一

【發明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 生田 順亮

【發明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 菊川 信也

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成石英ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長150～200nmの光に使用される合成石英ガラスにおいて、合成石英ガラス中のOH基濃度が1ppm未満であり、酸素過剰型欠陥濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子/cm³未満、かつキセノンエキシマランプ光を照度10mW/cm²で3kJ/cm²照射した後の非架橋酸素ラジカルの濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項2】 波長150～200nmの光に使用される合成石英ガラスにおいて、合成石英ガラス中のOH基濃度が1ppm未満であり、酸素過剰型欠陥濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子/cm³未満、かつF₂レーザ光をエネルギー密度10mJ/cm²/パルスで10⁷パルス照射した後の非架橋酸素ラジカルの濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下であることを特徴とする合成石英ガラス。

【請求項3】 酸素欠乏型欠陥濃度が 1×10^{14} 個/cm³以下であることを特徴とする請求項1または2記載の合成石英ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、波長150～200nmの紫外線を光源とする装置に用いられる光学部材用合成石英ガラスとその製造方法に関し、詳しくは、ArFエキシマレーザ(193nm)、F₂レーザ(157nm)、低圧水銀ランプ(185nm)、エキシマランプ(Xe-Xe:172nm)などの真空紫外～紫外光用のレンズ、プリズム、フォトマスク、窓材、ペリクルなどの光学部品として用いられる合成石英ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

合成石英ガラスは、近赤外から真空紫外域にわたる広範囲の波長域に亘って透

明な材料であること、熱膨張係数が極めて小さく寸法安定性に優れていること、また、金属不純物をほとんど含有せず高純度であることなどの特徴がある。そのため、従来の g 線、i 線を光源として用いた光学装置の光学部材には合成石英ガラスが主に用いられてきた。

【0003】

近年、LSI の高集積化に伴い、ウエハ上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術において、より線幅の短い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために露光光源の短波長化が進められている。すなわち、例えば、リソグラフィ用ステッパの光源は、従来の g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm) から進んで、ArF エキシマレーザや F₂ レーザが用いられようとしている。

【0004】

また、低圧水銀ランプ (185 nm) やエキシマランプ (Xe-Xe: 172 nm) は、光 CVD などの装置、シリコンウエハの洗浄またはオゾン発生装置などに用いられており、また、今後、光リソグラフィ技術に適用する開発が進められている。低圧水銀ランプやエキシマランプに用いられるランプのガス封入管、または前述の短波長光源を用いた光学装置に用いられる光学素子にも合成石英ガラスを用いる必要がある。これらの光学系に用いられる合成石英ガラスは、紫外域～真空紫外域に亘る波長での光透過性が要求されるとともに、光照射により使用波長における透過率が低下しないこと（以下、「耐紫外線性」という）が要求される。

【0005】

従来の合成石英ガラスでは、ArF エキシマレーザや F₂ レーザなどの高エネルギー光源からの光を照射すると、紫外線領域に新たな吸収帯を生じるため使用波長における透過率が低下し、ArF エキシマレーザや F₂ レーザなどを光源とした光学系を構築する際の光学部材として耐紫外線性に問題があった。

【0006】

ArF エキシマレーザや F₂ レーザなどの紫外光を長時間照射すると、いわゆる E' センター (≡ Si ·) と呼ばれる 214 nm を中心とする吸収帯（以下、

「214 nm吸収帯」という)と、NBOHC (非架橋酸素ラジカル： $\equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$) と呼ばれる260 nmを中心とする吸収帯 (以下、「260 nm吸収帯」という) とが生成することが知られており、これら吸収帯の生成により波長190～280 nmの広い波長域にわたって光透過率が低下する。しかしながら、紫外光を長時間照射した場合、これら吸収帯の中心波長と離れた波長155～190 nmにおいても光透過率が低下し、同波長域を光源とする光学装置の光学部材として使用する場合、耐紫外線性に問題があった。

【0007】

特開2001-180962号公報には、合成石英ガラス中のOH基濃度が10 ppm以下、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子/cm³未満であって、実質的に還元型欠陥を含まないものとすることによって、波長172 nmの紫外線を10 mW/cm²で10 kJ/cm²照射した後の波長150～200 nmにおける吸光係数の変化量が0.2 cm以下とした合成石英ガラスが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、波長150～190 nmの紫外線を光源とする装置に用いられ、波長150～190 nmの紫外光に対する耐紫外線性に優れた合成石英ガラスの提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが、耐紫外線性について詳細な研究を行った結果、合成石英ガラスに生じる吸収帯には、214 nm吸収帯と260 nm吸収帯以外に、NBOHC による180 nmを中心とする吸収帯 (以下、「180 nm吸収帯」という) が存在することを初めて知見した。紫外線を照射した場合、波長150～190 nmにおける光透過率低下はNBOHC生成が主因であり、透過率低下を低減するためには、生成するNBOHCの濃度を所定の値以下に抑制することが必要であり、そのためには、合成石英ガラス中のOH基および酸素過剰型欠陥 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$) を所定の濃度範囲に制御すればよいことを見出した。

【0010】

すなわち、本発明は、波長150～200nmの光に使用される合成石英ガラスにおいて、合成石英ガラス中のOH基濃度が1ppm未満であり、酸素過剰型欠陥濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子/cm³未満、かつキセノンエキシマランプ光を照度10mW/cm²で3kJ/cm²照射した後の非架橋酸素ラジカルの濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下であることを特徴とする合成石英ガラスを提供する。

【0011】

また、本発明は、波長150～200nmの光に使用される合成石英ガラスにおいて、合成石英ガラス中のOH基濃度が1ppm未満であり、酸素過剰型欠陥濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子/cm³未満、かつF₂レーザ光をエネルギー密度10mJ/cm²/パルスで10⁷パルス照射した後の非架橋酸素ラジカルの濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下であることを特徴とする合成石英ガラスを提供する。

【0012】

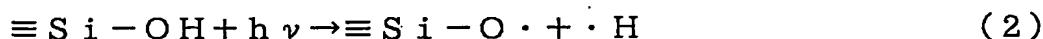
NBOHC濃度 C_{NBOHC} (個/cm³) と180nm吸収係数 α_{180} (cm⁻¹) との関係は式(1)により与えられ、

$$C_{\text{NBOHC}} \text{ (個/cm}^3\text{)} = 2.4 \times 10^{17} \times \alpha_{180} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

NBOHCの濃度を 1×10^{16} 個/cm³以下に抑えることにより180nm吸収帯の生成を低減することができ、優れた耐紫外線性を得ることができる。

【0013】

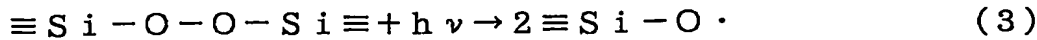
合成石英ガラス中のOH基は、式(2)に従って紫外線照射によりNBOHCとなり、耐紫外線性を低下させるだけでなく初期光透過性にも悪影響を与えるため、合成石英ガラス中のOH基濃度は低い方が好ましく、具体的には1ppm以下が好ましい。



【0014】

合成石英ガラス中の酸素過剰型欠陥は、 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 構造のことを意味し、OH基と同様、式(3)に従って紫外線照射によりNBOHCとなり耐紫外線性を低下させるため、合成石英ガラス中の酸素過剰型欠陥濃度は低い方が

好ましく、具体的には 1×10^{16} 個 / cm^3 以下が好ましい。



【0015】

ここで、合成石英ガラス中の酸素過剰型欠陥濃度は、合成石英ガラスを水素ガス含有雰囲気中で加熱処理し、酸素過剰型欠陥を SiOH 基に置換することにより評価できる。具体的な評価方法を以下に述べる。厚み 10 mm の合成石英ガラス試料を水素ガス、100%、1 気圧雰囲気下にて温度 1000℃にて50時間保持する。同処理の前後で赤外分光光度計による測定を行い、波長 $2.7 \mu\text{m}$ における吸収ピーク強度から OH 濃度の変化量 ΔOH (重量 ppm) を求め (Cer. Bull., 55 (5), 524, (1976))、酸素過剰型欠陥濃度 C_{POL} (個 / cm^3) は次式 (4) で与えられる。

$$C_{\text{POL}} (\text{個} / \text{cm}^3) = 3.68 \times 10^{16} \times \Delta\text{OH} (\text{重量 ppm}) \quad (4)$$

【0016】

また、本発明の合成石英ガラス中の水素分子濃度は 1×10^{17} 分子 / cm^3 以下であることが好ましい。合成石英ガラス中の水素分子濃度が 1×10^{17} 分子 / cm^3 より高い場合、紫外線照射により酸素欠乏型 (還元型) 欠陥が生成し、同欠陥は 163 nm を中心とした光吸収帯を有するため、耐紫外線性が著しく損なわれる。

【0017】

また、合成石英ガラス中の酸素欠乏型欠陥 ($\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$) は、163 nm を中心とする光吸収帯を有し、初期光透過性を低下させるため好ましくない。具体的には、酸素欠乏型欠陥濃度は 1×10^{14} 個 / cm^3 以下であることが好ましい。

【0018】

また、本発明において、合成石英ガラス中の金属不純物 (アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等) や塩素は、真空紫外域～紫外域における透過率を低下させるだけでなく耐紫外線性を低下させる原因ともなるため、その含有量は少ない方が好ましい。金属不純物の含有量は 100 ppb 以下、特に 10 ppb 以下が好ましい。塩素濃度は、100 ppm 以下、特に 10 ppm 以下、さらには

1 p p m以下が好ましい。

【0019】

本発明の光学用合成石英ガラスは、直接法、スート法（VAD法、OVD法）やプラズマ法により製造できる。特に、合成石英ガラス中のOH基濃度を比較的容易に制御でき、合成時の温度が低いために塩素や金属などの不純物の混入を避ける上で有利なことから、スート法が好ましい。

【0020】

【実施例】

（実施例および比較例）

ヘキサメチルジサラザンを原料として酸水素火炎中で加水分解させて形成された石英ガラス微粒子を基材上に堆積させて多孔質石英ガラス体（直径300mm、長さ600mm）を作製した。この多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉にセットし、表1に示す雰囲気にて温度1450℃まで昇温することにより、透明石英ガラス体（直径200mm、長さ300mm）を得た。

【0021】

得られた透明石英ガラス体の中央より直径200mm×20mm厚の試料を切出し、表1に示す条件にて後処理を実施した。さらに、同試料中央より、20mm□×10mm厚、20mm厚×30mm厚の試料をそれぞれ数個切出し、20mm□の2面を鏡面研磨し、評価用サンプルを作製した。

評価用サンプルを用いて以下の各評価を実施した。

【0022】

（OH基濃度）

10mm厚試料について赤外分光光度計による測定を行い、2.7μm波長での吸収ピークからOH濃度を求めた（Cer. Bull., 55(5), 524, (1976)）。本法による検出限界は0.1重量ppmである。

【0023】

（水素分子濃度）

10mm厚試料についてラマン分析を実施し、レーザラマンスペクトルの4135cm⁻¹の散乱ピークにより検出した強度I₄₁₆₀と珪素と酸素との間の基本振動

である 800 cm^{-1} の散乱ピークの強度 I_{800} との強度比 ($= I_{4160}/I_{800}$) より、水素分子濃度 (分子/ cm^3) を求めた (V. S. Khotimchenko, et. al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6, PP. 987~997, 1986)。なお、本法による検出限界は 3×10^{16} 分子/ cm^3 である。

【0024】

(酸素過剰型欠陥濃度)

10 mm 厚試料について水素ガス、100%、1 気圧雰囲気下にて温度 1000 °C にて 50 時間保持する。同処理の前後で赤外分光光度計による測定を行い、波長 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ における吸収ピーク強度から OH 濃度の変化量 ΔOH (重量 ppm) を求め (Cer. Bull., 55 (5), 524, (1976))、酸素過剰型欠陥濃度 C_{POL} (個/ cm^3) を式 (4) により算出した。同法による検出限界は 1×10^{16} 個/ cm^3 である。

【0025】

(酸素欠乏型欠陥濃度)

真空紫外分光光度計 (アクトニリサーチ VTMS 502) を用いて、10 mm 厚試料と 30 mm 厚試料の 163 nm 透過率を測定し、下式 (5) により酸素欠乏型欠陥濃度 C_{ODC} (個/ cm^3) を算出した。同法による検出限界は 1×10^{14} 個/ cm^3 である。

$$C_{\text{ODC}} = 4.5 \times 10^{15} \times \ln(T_{10}/T_{30}) \quad (5)$$

T_{10} : 10 mm 厚試料の 163 nm 透過率 (%)

T_{30} : 30 mm 厚試料の 163 nm 透過率 (%)

【0026】

(初期透過率および耐光性)

10 mm 厚試料について、キセノンエキシマランプ光 (中心波長 172 nm, 照度 $10\text{ mW}/\text{cm}^2$) を 100 時間照射し、照射前後における 150~400 nm 透過率を真空紫外分光光度計 (アクトニリサーチ VTMS 502) および紫外分光光度計 (日立製作所 U4000) を用いて測定し、照射前後の 172 nm 初期透過率を評価した。

【0027】

さらに、式(6)により150～400nmにおける紫外線照射誘起吸収係数 $\Delta\alpha(\lambda)$ を算出し、さらに、酸素欠乏型欠陥が検出されなかった試料について、得られた吸収スペクトルを180nm, 220nm, 260nmを中心とする3本のガウス関数でカーブフィッティングを行うことにより、180nm吸収帯の吸収強度 $\Delta\alpha(180\text{nm})$ (cm^{-1})を算出し、NBOHC濃度 C_{NBOHC} (個/ cm^3)を式(1)により計算、評価した。

【0028】

$$\Delta\alpha(\lambda) = \ln(T_{\text{bef}}(\lambda) / T_{\text{aft}}(\lambda)) \quad (6)$$

$\Delta\alpha(\lambda)$: 波長 λ nmにおける紫外線照射誘起吸収係数 (cm^{-1})

$T_{\text{bef}}(\lambda)$: 波長 λ nmにおける紫外線照射前透過率 (%)

$T_{\text{aft}}(\lambda)$: 波長 λ nmにおける紫外線照射後透過率 (%)

【0029】

評価結果を表1に示す。表1において、例10及び例11が実施例であり、その他は比較例である。例10のNBOHC濃度は $4.9 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ であり、キセノンエキシマランプ光の照射前の172nm透過率88.9%が照射後に86.9%とわずかに低下しているだけであり、例11は同じく89.0%が86.8%とわずかに低下しているだけである。比較例の中で例6はNBOHC濃度はやや低いがOH基濃度が大きく、例1は酸素欠乏型欠陥濃度が大きく、いずれも透過率の低下がやや大きくなり、他の比較例は透過率の低下が著しく大きい。

【0030】

【表 1】

	透明ガラス化工工程 における雰囲気	後処理 条件	OH基 濃度 (ppm)	水素分子 濃度 [cm^{-3}]	酸素過剰型 欠陥濃度 [cm^{-3}]	酸素欠乏型 欠陥濃度 [cm^{-3}]	172nm 照射前透過率 (%)	172nm 照射後透過率 (%)	NBOHC 濃度 [cm^{-3}]
例1	$\text{Cl}_2/\text{He}=2/98\%$ 101kPa	後処理無し	<0.1	< 5×10^{16}	< 1×10^{16}	9×10^{14}	84.2	79.2	未評価
例2	$\text{H}_2=100\%$ 101kPa	後処理無し	<0.1	2×10^{18}	< 1×10^{16}	2×10^{14}	81.8	23.3	未評価
例3	$\text{O}_2/\text{He}=10/90\%$ 101kPa	後処理無し	160	< 5×10^{16}	2×10^{17}	< 1×10^{14}	88.0	56.4	9.6×10^{16}
例4	$\text{O}_2/\text{He}=5/95\%$ 101kPa	後処理無し	150	< 5×10^{16}	8×10^{16}	< 1×10^{14}	88.9	62.7	7.5×10^{16}
例5	$\text{He}=100\%$ 101kPa	後処理無し	160	< 5×10^{16}	< 1×10^{16}	< 1×10^{14}	88.8	68.3	5.6×10^{16}
例6	$\text{He}=100\%$ 100Pa	後処理無し	8.3	< 5×10^{16}	< 1×10^{16}	< 1×10^{14}	88.9	80.2	2.2×10^{16}
例7	$\text{He}=100\%$ 10Pa	H_2 100% 1atm 200hr	0.5	2×10^{17}	< 1×10^{16}	< 1×10^{14}	88.8	57.9	未評価
例8	$\text{He}=100\%$ 10Pa	H_2 100% 10atm 200hr	0.7	2×10^{18}	< 1×10^{16}	< 1×10^{14}	89.0	21.4	未評価
例9	$\text{He}=100\%$ 10Pa	O_2 100% 1atm 200hr	0.4	< 5×10^{16}	2×10^{16}	< 1×10^{14}	88.3	75.1	3.5×10^{16}
例10	$\text{He}=100\%$ 10Pa	後処理無し	0.6	< 5×10^{16}	< 1×10^{16}	< 1×10^{14}	88.9	86.9	4.9×10^{16}
例11	$\text{SiF}_4/\text{He}=5/95\%$ 101kPa	後処理無し	<0.1	< 5×10^{16}	< 1×10^{16}	< 1×10^{14}	89.0	86.8	5.4×10^{16}

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長150～190nmの紫外線を光源とする装置に用いられ、波長150～190nmの紫外光に対する耐紫外線性に優れた合成石英ガラスの提供を目的とする。

【構成】 波長150～200nmの光に使用される合成石英ガラスにおいて、合成石英ガラス中のOH基濃度が1ppm未満であり、酸素過剰型欠陥濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子/cm³未満、かつキセノンエキシマランプ光を照度10mW/cm²で3kJ/cm²照射した後、またはF₂レーザ光をエネルギー密度10mJ/cm²/パルスで 10^7 パルス照射した後の非架橋酸素ラジカルの濃度が 1×10^{16} 個/cm³以下であることを特徴とする合成石英ガラス。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日	1999年12月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名	旭硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.